



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA

CENTRO DE TECNOLOGIA

GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

**TAINÃ FABIANE DA SILVA FAGUNDES**

INFLUÊNCIA DO POLIPROPILENO MODIFICADO COM ANIDRIDO MALEICO NAS  
PROPRIEDADES MECÂNICAS E TÉRMICAS DE COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO  
COM RESÍDUOS DE CONCHA CALCINADOS

ORIENTADORA: Prof. Dra. Lucineide Balbino

JOÃO PESSOA – PB

2018

**Catálogo na publicação**  
**Seção de Catalogação e Classificação**

F156i Fagundes, Taina Fabiane da Silva.

Influência do polipropileno modificado com anidrido maleico nas propriedades mecânicas e térmicas de compósitos de polipropileno com resíduos de concha calcinados / Taina Fabiane da Silva Fagundes. - João Pessoa, 2018.

52 f. : il.

Orientação: Lucineide Balbino da Silva.  
Monografia (Graduação) - UFPB/CT.

1. Polipropileno. 2. Concha calcinada. 3. Compósito polimérico. 4. Propriedade Mecânica. 5. Propriedade Térmica. I. da Silva, Lucineide Balbino. II. Título.

UFPB/BC

TAINÃ FABIANE DA SILVA FAGUNDES

INFLUÊNCIA DO POLIPROPILENO MODIFICADO COM ANIDRIDO  
MALEICO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E TÉRMICAS DE COMPÓSITOS DE  
POLIPROPILENO COM RESÍDUOS DE CONCHA CALCINADOS

Trabalho de conclusão apresentado  
ao Curso de Graduação em Engenharia de  
Materiais do Centro de Tecnologia da  
Universidade Federal da Paraíba (UFPB), como  
requisito parcial para a obtenção do título de  
Engenheiro de Materiais.

ORIENTADORA: Prof. Dra. Lucineide Balbino

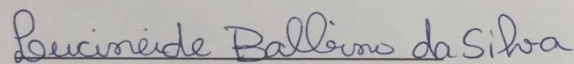
JOÃO PESSOA-PB

2018

INFLUÊNCIA DO POLIPROPILENO MODIFICADO COM ANIDRIDO MALEICO NAS  
PROPRIEDADES MECÂNICAS E TÉRMICAS DE COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO  
COM RESÍDUOS DE CONCHAS CALCINADOS

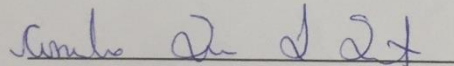
Trabalho de conclusão  
apresentado ao Curso de Graduação em  
Engenharia de Materiais do Centro de  
Tecnologia da Universidade Federal da  
Paraíba (UFPB), como requisito parcial  
para a obtenção do título de Engenheira de  
Materiais.

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO APROVADO EM 29/10/2018



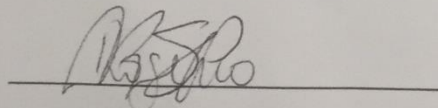
**Prof. Dr. Lucineide Balbino da Silva**

**Departamento de Engenharia de Materiais – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa  
– Paraíba**



**Prof. Dr. Amélia Severino Ferreira e Santos**

**Departamento de Engenharia de Materiais – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa  
– Paraíba**



**Prof. Dr. Rogério Santana Peruchi**

**Departamento de Engenharia de Produção – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa  
– Paraíba**

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus por iluminar o meu caminho, me dar forças durante os anos de graduação e disciplinas difíceis, para que eu não desistisse do meu sonho de ser engenheira.

À professora Lucineide Balbino que me orientou nesse trabalho de conclusão com toda sua sabedoria, conhecimento e humildade, juntamente à equipe de professores do Curso de Engenharia de Materiais que me proporcionou os devidos conhecimentos para a realização desse trabalho, assim como meus pais, pelo incentivo, críticas e apoio durante a graduação.

Ao técnico André Rômulo Rozado que me ajudou nos ensaios e procedimentos necessários no Laboratório de Materiais Polímeros. A “Seu Zé” da comunidade Renascer por me receber tão bem, e responder a todos meus questionamentos, assim como me mostrar todo o processo de retirada dos mariscos do Estuário do Rio Paraíba.

A Patrícia pela ajuda com o levantamento dos dados necessários para realizarmos este trabalho. E aos demais amigos, e familiares que me incentivaram em todos os momentos.

## RESUMO

Nesse trabalho foram avaliadas as propriedades mecânicas, morfológicas, térmicas e de fluxo dos compósitos de Polipropileno (PP) com 8% em massa da concha calcinada de molusco (CC), com modificações de 2, 6 e 8% em massa de PP modificado com anidrido maleico (PPAM). Esta pesquisa visa à reutilização das conchas dos moluscos, que são fontes de carbonato de cálcio (calcita e aragonita), e são encontradas pela costa paraibana, na espécie de moluscos *Mytilus edulis*. Misturas físicas do PP e dos compósitos foram realizadas utilizando uma extrusora mono rosca, para verificar o efeito do PPMA nas suas propriedades. A fluidez das amostras (PP/CC) foi alterada, sendo diminuída com o aumento do teor de PPAM. A resistência ao impacto dos compósitos foi inferior a da matriz de PP, com o compósito com 2 % de PPAM mostrando melhor resultado entre os demais. O módulo sob flexão dos compósitos foram maiores do que o do PP, com um acréscimo de 18% para o compósito com 2 % de PPAM, enquanto as demais propriedades mecânicas dos compósitos praticamente não foram alteradas em relação as da matriz. A partir da análise termogravimétrica se observou que o compósito com a concha apenas calcinada (PP/CC) foi o que apresentou menor teor de residuo e temperatura inicial de degradação menor do que o PP, em torno de 28%. O compósito com 2 % de PPAM foi o que apresentou melhor comportamento térmico entre os demais compósitos. A modificação com PPAM resultou em compósitos com maiores teores de resíduos inorgânicos e melhores propriedades do que o compósito com a concha apenas calcinada.

**Palavras-chave:** Polipropileno; concha calcinada; compósito polimérico; propriedade mecânica; propriedade térmica.

## ABSTRACT

In this work the mechanical, morphological, thermal and flow properties of polypropylene (PP) composites with 8% by mass of calcined mollusc shell (CC) were evaluated, with modifications of 2, 6 and 8% by mass of PP modified with maleic anhydride (PPAM). This research aims at the reuse of mollusc shells, which are sources of calcium carbonate (calcite and aragonite), and are found by the coast of Paraíba, in the mollusc species *Mytilus edulis*. Physical mixtures of PP and composites were performed using a single screw extruder to verify the effect of PPMA on its properties. The fluidity of the samples (PP / CC) was altered and decreased with increasing PPAM content. The impact resistance of the composites was lower than that of the PP matrix, with the composite with 2% PPAM showing better results among the others. The modulus under flexural strength of the composites was larger than that of the PP, with an increase of 18% for the composite with 2% of PPAM, while the other mechanical properties of the composites were practically unchanged compared to the matrix. From the thermogravimetric analysis, it was observed that the composite with the only calcined shell (PP / CC) was the one with the lowest residual content and the initial degradation temperature lower than the PP, around 28%. The composite with 2% of PPAM was the one that presented better thermal behavior among the other composites. The modification with PPAM resulted in composites with higher contents of inorganic residues and better properties than the composite with only calcined shell.

**Keywords:** Polypropylene; calcined shell; composite polymer; mechanical property; thermal property.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Concha de molusco “in natura”.

Figura 2 - Exemplos de corpos de prova usados nos ensaios destrutivos.

Figura 3. Máquina de ensaio mecânico de tração.

Figura 4 - Tensão versus deformação para polímeros.

Figura 5. Máquina de Ensaio Mecânico de Flexão.

Figura 6. Máquina para Ensaio Mecânico de Impacto.

Figura 7. Barril extrusor com sistema mono rosca e sistema dupla rosca.

Figura 8. Esquema do processo de injeção.

Figura 9. Etapas do processo de moldagem por injeção.

Figura 10. Aparelho de TG-60 da marca SHIMADZU, utilizado para Análise Termogravimétrica.

Figura 11. Análise Termogravimétrica (ATG) do PP e seus compósitos extrudados em extrusora mono rosca.



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades típicas do Polipropileno extrudado. (BRASKEN, 2018)

Tabela 2. Parâmetros da rosca utilizada para extrusão do Polipropileno (PP) usando extrusora mono rosca (MANRICH, 2005).

Tabela 3. Valores do índice de fluidez dos compósitos de PP.

Tabela 4. Valores da resistência ao impacto dos compósitos de PPAM/CC misturados na mono-rosca e na dupla rosca.

Tabela 5. Propriedades obtidas no Ensaio de Tração do PP e seus compósitos em extrusora mono rosca e extrusora dupla rosca.

Tabela 6. Propriedades obtidas no Ensaio de Flexão do PP e seus compósitos em extrusora mono rosca e extrusora dupla rosca.

Tabela 7. Parâmetros termogravimétricos obtidos para o PP puro e seus compósitos.

Tabela 8. Teor de Cinzas obtidos para o PP puro e seus compósitos.

## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	1
1.1	CONSIDERAÇÕES INICIAIS.....	1
1.1.1	ESTUÁRIO DO RIO PARAIBA.....	2
1.1.2	MARISQUEIROS E A EXTRAÇÃO DE MARISCOS.....	3
1.2	OBJETIVOS.....	5
2.	REVISÃO DE LITERATURA.....	5
2.1	POLIPROPILENO.....	5
2.2	MATERIAIS COMPÓSITOS.....	6
2.3	COMPÓSITOS PARTICULADOS DE POLIPROPILENO.....	7
2.4	CONCHA CALCINADA.....	8
2.5	ENSAIOS MECÂNICOS.....	9
2.5.1	ENSAIO DE TRAÇÃO.....	11
2.5.2	ENSAIO DE FLEXÃO.....	14
2.5.3	ENSAIO DE IMPACTO.....	15
2.6	MOLDAGEM POR EXTRUSÃO EM EXTRUSORA MONOROSCA E DUPLAROSCA.....	17
2.7	MOLDAGEM POR INJEÇÃO.....	19
2.8	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	21
3.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	22
3.1	PREPARAÇÃO DO PÓ DO RESÍDUO DA CONCHA .....	23
3.2	PROCESSAMENTO DO PP PURO E SEUS COMPÓSITOS.....	23
3.2.1	EXTRUSÃO.....	23
3.2.2	MOAGEM EM MOINHO DE FACAS.....	23
3.2.3	MOLDAGEM POR INJEÇÃO.....	24
3.3	MFI.....	24
3.4	ENSAIO DE TRAÇÃO.....	24
3.5	ENSAIO DE FLEXÃO.....	25
3.6	ENSAIO DE IMPACTO.....	26
3.7	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	27
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	28
5.	CONCLUSÃO.....	36
5.1	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	36

6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	38
----	---------------------------------	----

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

A palavra polímero é originária do grego e quer dizer “muitas partes”. Essas partes são obtidas através de reações químicas de polimerização que formam estruturas moleculares que consistem na repetição de pequenas unidades, chamadas meros (CARNEVAROLO,2002).

O polímero se define ainda como sendo qualquer material orgânico ou inorgânico, natural ou sintético, que tenha um alto peso molecular e possua variedades estruturais repetitivas de baixa massa molecular (MANRICH, 2005).

Na atualidade, técnicos, profissionais da área de desenvolvimento de novos produtos, principalmente os engenheiros, utilizam os plásticos, devido ao fato de eles permitirem combinações de vantagens não encontradas em outros materiais. Entre essas vantagens, destacou-se: baixa densidade, resiliência, resistência à deterioração por decomposição e ataque de microrganismos, resistência à corrosão, resistência mecânica, transparência, facilidade de processamento e baixo custo de manutenção (CALLISTER, 2002).

A união de materiais poliméricos com outros materiais, é chamada de materiais compósitos poliméricos, e resultam na combinação das propriedades dos polímeros com as dos outros materiais, por exemplo cargas minerais. Entre essas pode-se citar carbonato de cálcio, mica, talco entre outros, nos proporcionando resultados ainda melhores. Um dos principais desafios na tecnologia que envolve os materiais compósitos é a obtenção de uma adequada interface carg/matriz. Os métodos mais estudados são os que envolvem interação química através da adição de agentes de acoplamento, a modificação do reforço ou a modificação da matriz. Entre os agentes de acoplamento utilizados, estão os polímeros enxertados com anidrido maleico, pois as interações entre os grupos anidrido dos agentes de acoplamento e as cargas, aumentam a adesão entre as fases, podendo melhorar as propriedades dos compósitos (WALLHEINKE et al, 1998).

Quando adicionamos cargas a polímeros semicristalinos, todas as suas propriedades estão sujeitas a sofrerem modificação e dependem do tipo de carga que é adicionada ao polímero. Dependendo do tamanho de suas partículas, da forma, da rigidez, da concentração na matriz polimérica e do tipo de interação entre as cargas e entre cargas e o

polímero, pode até ocorrer diminuição das suas propriedades mecânicas, sendo necessário o controle da carga adicionada (BARTCZAK1A, 1998).

Em se tratando de cargas inorgânicas, os resíduos das conchas de moluscos bivalves (mariscos, ostras, mexilhões, etc) são fontes ricas em carbonato de cálcio (BEZERRA et al, 2011). O carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) é um dos carbonatos mais abundantes na crosta terrestre. Ele pode ser encontrado na natureza em três formas cristalinas: calcita (mais estável), aragonita (metaestável) e vaterita, sendo esta última a forma mais rara (LEE, 1999). No entanto, o descarte de resíduo de conchas de mariscos no meio ambiente, têm sido um problema de destaque. Por exemplo, a pesca de mariscos, no município de Cabedelo (Paraíba, Brasil), é uma das atividades comerciais mais importantes da comunidade pesqueira deste município. O processo de beneficiamento, após a extração do molusco, gera elevada quantidade de conchas, cujo descarte, em volume considerável, provoca assoreamento de áreas extensas e consequente, desequilíbrio ambiental.

A busca por melhorias nas propriedades mecânicas do PP tem sido realizada produzindo compósitos do mesmo com cargas inorgânicas advindas dessas conchas de mariscos. Por exemplo, compósitos de PP e bio-aragonite oriunda de concha de ostra da espécie *Mytilus Edilis Shell*, com 15% em massa, demonstraram um aumento na resistência ao impacto, uma melhor resistência a deformação, tração e alongamento na ruptura, além de um melhor comportamento de retardador de chama (YAO,2013).

### **1.1.1 ESTUÁRIO DO RIO PARAÍBA**

O estuário do rio Paraíba está localizado, na região Nordeste do Brasil e a sua porção inferior é parte do litoral do município de Cabedelo-PB, ao norte da Paraíba. Possui uma área aproximada de 345 km<sup>2</sup>, água salina e a vegetação de mangue, desde a desembocadura do rio, até a cidade de Bayeux, numa distância aproximada de 24 km. (ATLAS GEOGRÁFICO DO ESTADO DA PARAÍBA, 1985)

Caracteriza-se por apresentar planícies arenosas, com solos indiscriminados de mangue e baixos planaltos costeiros no seu entorno. O clima da região é tropical-úmido com chuvas de março a agosto. Merece destaque a vegetação típica de praia, a mata de restinga, o mangue e a vegetação florestal das encostas orientais do baixo planalto costeiro. Esta formação arbórea constitui pequena porção restante da Mata Atlântica (SUDENE, 1969). Com a diminuição do regime de maré são emersos bancos de sedimento gerados pela dinâmica de transporte e sedimentação do próprio rio, distribuídos em diferentes locais ao

longo do estuário. Nesses bancos de areia se encontram os mariscos que ficam com a descida da maré.

O estuário do rio Paraíba por se localizar em uma área urbana em crescente expansão têm sofrido grandes mudanças e degradação da costa, que lhe afeta, sendo uma problemática ambiental. No estuário, muitas áreas de manguezais têm sido destruídas para a exploração de calcário, e outras foram modificadas para construir loteamentos como ocorre na parte leste da Ilha da Restinga. Somando a isso, a exploração de nutrientes e os sedimentos ocasionados pelo despejo de águas domésticas e industriais e também, a construção de viveiros de camarão nas margens e os processos de aterramento de áreas de inundação natural trazem sérios problemas ao seu ecossistema, desequilibrando os processos naturais do ambiente (BEZERRA et al, 2011).

Na costa paraibana predomina especificamente moluscos das espécies *Anomalocardia brasiliiana*, *Anomalocardia flexuosa* e *Tivela mactroides*. As conchas desses moluscos bivalves, possuem predominantemente o carbonato de cálcio, além de proteínas, monossacarídeos em quantidades menores (BEZERRA et al, 2011). Uma possível diminuição dos bancos naturais desses mariscos explorados, deve-se ao aumento do esforço utilizado para a captura dos mesmos, intensificado pelos processos de poluição das águas do estuário. Como também citado, os processos de erosão e sedimentação, que estão dizimando os mariscos locais.

### **1.1.2 MARISQUEIRAS E EXTRAÇÃO DOS MARISCOS**

A exploração de recursos marinhos tem sido uma atividade rotineira das comunidades litorâneas da Paraíba, que é praticada em nível de subsistência e constitui uma expressiva fonte de renda para as comunidades tradicionais da zona costeira. Dentre esses recursos explorados, estão os mariscos que habitam os sedimentos de planícies de maré adjacentes a manguezais.

Pela sua abundância nos bancos aluviais do rio Paraíba, o marisco bivalve – espécie comprimidas lateralmente e o corpo mole protegido por uma concha rígida constituída por duas valvas - é um importante recurso explorado, com métodos rudimentares de extração. Assim existe uma carência de formas de extrair, que garantam o uso sustentável deste recurso (ARAÚJO, 1980).

No estuário do rio Paraíba diariamente são extraídas cerca de 3,5 toneladas de mariscos com fins comerciais. Isto é um indicador da abundância deste recurso na região, mostrando por sua vez a importância na economia local das comunidades ribeirinhas.

Através de conversas com a comunidade de marisqueiras da comunidade do Renascer III no Município de Cabedelo-PB, e entrevistas com os catadores de marisco mais antigos na região, pode-se constatar que no início a mariscagem na década dos anos 80, era realizada por mergulho e que tais bancos de sedimento (croas) hoje explorados no leito do rio, não existiam.

Atualmente a coleta de mariscos é uma atividade realizada manualmente por marisqueiros de comunidades ribeirinhas e representa o sustento dessa população. Em Cabedelo, na comunidade do Renascer, existe desde 2004 uma Associação de Marisqueiros, onde diariamente cada um dos noventa trabalhadores retiram do estuário do Rio Paraíba, cerca de 50kg de mariscos. Essa comunidade, têm uma estimativa de produção mensal em torno de 150 toneladas. Desse total retirado por cada marisqueira, após todo processo de lavagem, fervura e extração só se aproveitam 3,5kg de carne desse molusco bivalve, que são separadas e comercializadas na Orla de João Pessoa. Portanto, sendo o restante do peso do marisco referente ao resíduo das conchas.

Em entrevista com morador e marisqueiro responsável pela Associação de Marisqueiros do Renascer, senhor José (mais conhecido como Zé), identificou-se que há vários projetos que visam aproveitar o resíduo da concha, devido a presença de  $\text{CaCO}_3$ , em grande quantidade. Por exemplo, fabricação de tijolos do tipo cobogó, ou até mesmo através de utilização de britador, para transformar todas as conchas em pó, e assim facilitar o armazenamento e encaminhamento do material para os devidos fins. Porém de acordo com o responsável pela Associação de Marisqueiros, não existem incentivos financeiros por parte do governo e nem dos pesquisadores que o procuram para saber a respeito das conchas, dificultando então o escoamento das mesmas.

Com o aumento do consumo de frutos do mar, houve também um aumento no descarte das conchas provenientes dos moluscos, e essas quando lançadas no meio ambiente, parte se torna eficiente no assoreamento das margens do Rio Paraíba, e grande parte é descartada inadequadamente nas áreas ribeirinhas.

Afim de explorar métodos de reciclagem para os resíduos provenientes dessas conchas e também com a finalidade de combinar propriedades como força e tenacidade de matrizes poliméricas, estudos têm se desenvolvido de inserção de aditivos inorgânicos

rígidos, como  $\text{CaCO}_3$ , talco e mica em matriz polimérica de olipropileno (PP), se obtendo bons resultados (YAO,2013).

## **1.2 OBJETIVO**

O objeto de estudo deste trabalho foi analisar as propriedades mecânicas de tração, flexão e impacto, o índice de fluidez e também, realizar a análise termogravimétrica do PP puro e dos compósitos de PP modificado com PPAM, em porcentagens de 2%, 6% e 10% com resíduos de concha em concentração de 8% em massa, previamente calcinados e moídos. A matriz pura e seus compósitos foram misturados em uma mono rosca e em seguida moldados por injeção.

## **2. REVISÃO DA LITERATURA**

### **2.1 POLIPROPILENO**

O Polipropileno (PP) é um termoplástico versátil, semi-cristalino, pertencente ao grupo das poleolefinas. Ele é sintetizado pela polimerização de propileno, um monômero derivado de produtos petrolíferos. Apresentam boas propriedades de flexão, e resistência ao impacto, e são conhecidos por seu “efeito dobradiça” que consiste em ser capaz de resistir a dobras no material. Em geral apresenta um equilíbrio de boas propriedades químicas, térmicas e elétricas e uma baixa densidade (HARPER,2003).

Muitos são os fatores que podem alterar as propriedades do PP, entre elas o grau de cristalinidade, a tenacidade e a massa molar. Ele possui um grau de cristalinidade parcial ou exibe comportamento totalmente amorfo, e podem ser conformados mecanicamente por repetidas vezes, desde que aquecidos. Essa combinação de propriedades permite que o polímero seja orientado durante o processamento através de estiramento, podendo ser transformado em fibras, artigos moldados por injeção ou por extrusão. Sua temperatura de transição vítrea está em torno de  $-10^\circ\text{C}$ , com densidade igual a  $0,902 \text{ g/cm}^3$  (BRASKEN,2018).

Como a temperatura de processamento do PP é na faixa de  $200^\circ\text{C} - 220^\circ\text{C}$ , isso o torna indicado para tanques de produtos químicos; conexões e válvulas; aparelhos ortopédicos



e brinquedos (HARADA, 2004). As aplicações indicadas são utilidades domésticas; tampas com lacre ou flip-top, tampas injetadas para uso geral. E a questão do seu baixo custo aliado à sua versatilidade são aspectos importantes que propiciam o interesse por desenvolvimento de pesquisas com este material (FERNANDES, 2007).

Uma grande desvantagem do polipropileno é a sua baixa resistência à exposição ao sol, onde ocorre o aparecimento de manchas e perda de propriedades do material, sendo necessária uma aditivação com estabilizante e antioxidante ultravioleta para reduzir esse tipo de degradação (HARPER, 2003).

Tabela 1. Propriedades típicas do Polipropileno extrudado. (BRASKEN, 2018)

<b>Propriedades</b>	<b>Norma (ASTM)</b>	<b>Unidade (SI)</b>	<b>Valor</b>
<b>Índice de Fluidez</b>	D1238	g/10min	2,1
<b>Densidade</b>	D792-10	g/cm <sup>3</sup>	0,905
<b>Módulo de Flexão</b>	D790-10	MPa	1500
<b>Resistência a tração</b>	D638	MPa	34
<b>Dureza Rockwell</b>	D785	Escala R	103
<b>Opacidade</b>	D1003	%	36
<b>Resistencia ao Impacto; Izod (23°C)</b>	D256-10	J/m	50

Diversos fatores estruturais e de processamento possuem influências importantes sobre o comportamento mecânico dos materiais poliméricos. Como por exemplo, massa molecular, grau de cristalinidade, pré-deformação (estiramento) e tratamentos térmicos (CALLISTER, 2002).

## 2.2 MATERIAIS COMPÓSITOS

Nas últimas duas décadas, houve um aumento explosivo na demanda por materiais compósitos, e hoje temos uma variedade de combinações de propriedades para os materiais disponíveis. As propriedades elétricas investigadas em polímeros com comportamentos condutores e isolantes, por exemplo, assim como propriedades mecânicas atraentes, trouxeram um novo conjunto de oportunidades para desenvolver uma ampla variedade de compósitos poliméricos baseados em diversas aplicações. Além disso, as

vantagens de processamento dos polímeros são atraentes para as inovações na área dos compósitos (AVILA et al, 2003).

Os compósitos atuam com princípio da ação combinada através de um material com duas ou mais fases cujas propriedades sejam uma combinação benéfica (sinergia) das propriedades dessas fases que o constituem. Essas fases são denominadas fase matriz e fase dispersa, onde a fase matriz (fase contínua) pode ser constituída de polímero, cerâmica ou metal; e a fase dispersa formada por inúmeras possibilidades entre polímeros, cerâmicas, metais, minerais, materiais orgânicos naturais, aditivos inorgânicos, entre outros (SHAW et al, 2010).

As propriedades dos compósitos dependem das propriedades individuais da fase matriz e da fase dispersa, além também da natureza da interface entre a fase matriz e a fase dispersa, e da geometria da fase dispersa. Quando falamos que as propriedades dependem da “geometria” da fase dispersa, falamos em relação ao tamanho, forma, distribuição e orientação dos aditivos empregados, que podem ser partículas (com dimensões aproximadamente iguais nas três dimensões, ou não), fibras (materiais finos e alongados, como filamentos, que podem ser contínuos ou cortados), cargas nanométricas e até partículas grandes, maiores que 1 $\mu$ m (MAYER et al, 1998).

## **2.3 COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO PARTICULADOS**

As interações entre as cargas minerais e os polímeros são dificultadas pelo fato de que as cargas minerais apresentam superfícies polares juntamente a elevados valores de áreas de superfície específica, ao passo que os polímeros geralmente apresentam superfícies apolares. Essa incompatibilidade faz com que a carga mineral tenha dificuldades em ser “molhada” pelo polímero, comprometendo, assim, a sua adequada dispersão. Para compatibilizar essas diferenças polares, são utilizados produtos químicos em tratamentos de superfícies da carga mineral objetivando minimizar as suas naturezas polares. Vários estudos realizados comprovam a melhora da compatibilidade entre a carga mineral e o polímero quando a mesma é tratada superficialmente por agentes compatibilizantes (AWAD et al, 2003), melhorando a “molhabilidade” e dispersão da carga no polímero.

Várias pesquisas têm sido desenvolvidas nesta direção, cujo intuito principal é o de comparar o efeito do uso, em polímeros, de cargas minerais diversas, tratadas e não tratadas superficialmente com agentes químicos como anidrido maleico, silanos e ácidos graxos. As características físicas e químicas do resultado destas misturas, como alongamento, tensão de ruptura à flexão, deformações ao calor, etc, são medidas e definidas, constatando-se modificações nestas propriedades quando comparadas com as mesmas propriedades para os polímeros puros (PAUL et al, 2008).

A partícula de carga mineral costuma ter a sua força de tensão superficial muito superior à força de tensão superficial do polímero. Se esta partícula fosse adicionada ao polímero sem que tivesse sido tratada superficialmente, ela tenderia a se aglomerar e a não se dispersar porque a força de interação partícula-partícula seria maior do que a força de interação partícula-polímero (BIGG, 2004).

Com o tratamento superficial a força de tensão superficial da carga mineral é diminuída a valor menor do que aquele da força de tensão superficial do polímero; então a força de interação partícula-partícula sendo menor que a força de interação partícula-polímero permite que a carga se disperse mais facilmente na matriz polimérica.

Dependendo do agente de tratamento empregado (por exemplo, ácidos graxos), a partícula é apenas dispersa na matriz do polímero sem que haja forte interação entre ela e o polímero. Em outras situações o agente que promove a dispersão também favorece, por algum meio, forte interação partícula-polímero, como é o caso do silano (GUILLET, 2003).

No entanto, atualmente, pesquisadores estão tentando combinar esses enchimentos inorgânicos com agentes de acoplamentos. As cargas minerais, sendo amplamente disponíveis, tornaram-se uma alternativa promissora para este fim, como aditivo de compósitos por causa de ambas as preocupações ambientais e problemas de descarte de resíduos (PLUTA, 2001).

A presença de compatibilizantes como anidrido maleico na interface entre os componentes do compósito é a chave para sua eficácia muitas vezes, pois sua função é reduzir a tensão e aumentar a adesão interfacial entre as fases, possibilitando uma melhor dispersão de cargas nos polímeros, através da redução dos domínios de polímero, causando maior distribuição de fase, reduzindo tamanho de aglomerados, entre outros (WALLHEINKE et al, 1998).

## 2.4 CONCHA CALCINADA

Estudos detalhados das propriedades da concha de moluscos são necessários para entender seu papel específico na adaptação desses em diferentes ambientes. De fato a função da concha é a proteção na maioria dos moluscos independentemente do seu modo de vida. Esta função é mais importante para as formas litorâneas, particularmente moluscos sedentários, de baixa mobilidade e que não podem ativamente evitar condições desfavoráveis e estão mais expostos a fatores abióticos durante sua vida (SUZUKI, 2013).

Sob condições secas, a casca é fechada, o que impede a secagem e o congelamento de tecidos, evitando o impacto das marés, água doce ou a contaminação. Para muitos gastrópodes e bivalves, a concha é um cofre de proteção contra predadores. A eficiência de proteção pode ser devido à sua espessura. E também pode desempenhar uma importante função no movimento dos moluscos (NAUMOV, 1985).

Nos moluscos do litoral, a superfície externa da concha geralmente reflete o padrão de seu habitat. A concha desses moluscos bivalves, vivendo em águas não poluídas se apresenta limpa, lisa e brilhante e tem um perióstraco intacto. Nessa espécie a superfície da casca é sempre em tom enferrujado devido a uma camada de partículas de ferro que o cobrem. Além disso, ela demonstra um perióstraco em flocos rugosos, às vezes degradado na medida da idade da concha, podendo também ser identificados anéis na sua superfície (Figura 1). Tal condição dessa superfície da casca externa pode resultar de um impacto mecânico de partículas de areia durante tempestades ou período de maré (MILOSLAVSKAYA, 1953).



Figura 1 – Concha de molusco “in natura”.

O mais comum entre várias estruturas de casca conhecidas na família de moluscos é a composta de três camadas de complexa arquitetura lamelar-cruzada. As três camadas são orientadas perpendicularmente umas as outras. Enquanto a camada básica é um feixe retangular, sendo esses feixes agrupados em feixes maiores, que são embalados em estruturas ainda maiores. A matriz orgânica, formada por proteínas e sais minerais, desempenha um papel importante na estrutura hierárquica das conchas, uma vez que promove a transferência de carga entre as camadas adjacentes de aragonite (LIANG, 2008).

Embora o mineral seja um material muito frágil, o nácar ou madrepérola, que consiste em um compósito lamelar de aragonita comprimida ( $\text{CaCO}_3$ ) com a matriz orgânica, apresenta uma ampla distribuição de orientações angulares, e pode sustentar inelásticas deformações com valores de tenacidade bem maiores do que a do mineral sozinho. O que resulta nessa alta tenacidade é uma grande zona de processo de trincas induzida pelo deslizamento de interfaces (KAMAT, 2000).

## 2.5 ENSAIOS MECÂNICOS

São os ensaios que identificam as características relevantes de todos os tipos de materiais. Entre as principais vantagens dos ensaios é possível citar: prevenção de acidentes, redução de custos e manutenção da qualidade. Qualquer um dos ensaios como veremos, utiliza normas e procedimentos a serem seguidos de modo a permitir a comparação entre os diversos resultados.

Entre os diversos ensaios, destacamos os mecânicos, por serem os que melhor revelam as propriedades necessárias dos materiais para as devidas aplicações em geral. Esses ensaios são realizados por meio da aplicação de um dos tipos de esforços mecânicos (tração, flexão, compressão, torção e cisalhamento), a fim de determinar a resistência do material à tensão aplicada. Podemos assim escolher o material que melhor se adapta às necessidades de um determinado projeto, bem como verificar as influências dos diversos processos de fabricação nos produtos acabados.

Os ensaios mecânicos podem ser classificados em não destrutivos e destrutivos, conforme o procedimento adotado. Os ensaios não destrutivos são aqueles que após a sua realização, não deixam nenhuma marca ou sinal na peça e também não a inutilizam. Já os

ensaios destrutivos são os do tipo que deixam algum sinal na peça, ou até mesmo a inutilizam (GARCIA, 2011).

## ENSAIOS DESTRUTIVOS

São muito utilizadas para o controle e análise de falhas, detectando características e verificando as propriedades mecânicas dos tipos de materiais ensaiados. Quando um componente é submetido a ensaio, deve-se considerar que os materiais possuem falhas e suas microestruturas podem não apresentar uma uniformidade dependendo do local onde se é retirada a amostra. Para se obter as corretas propriedades no ensaio, deve-se garantir que as amostras de microestrutura e as tensões nas amostras de teste, sejam compatíveis com o produto final em uso.

As etapas importantes a serem seguidas ao se realizar um ensaio mecânico são: a retirada das amostras do material no qual se deseja inspecionar; confecção do corpo de prova com as geometrias específicas e determinadas por normas a serem seguidas; execução do ensaio que romperá ou deformará a peça detectando então suas propriedades mecânicas.

Exemplos de corpo de prova do ensaio mecânico de tração são exibidos na figura 2.

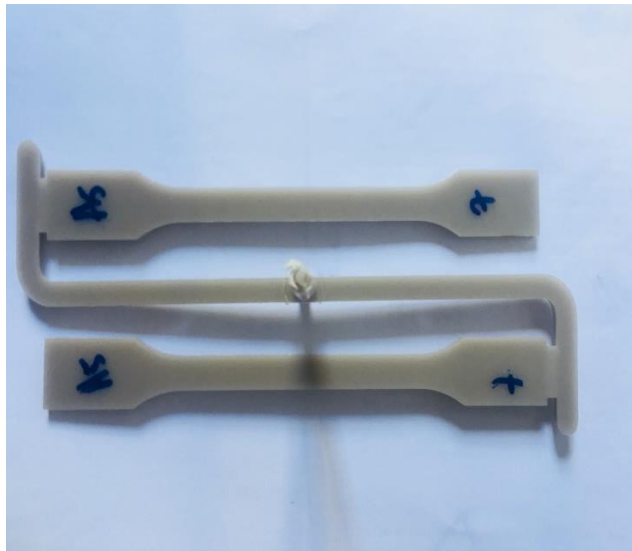


Figura 2 - Exemplos de corpos de prova usados nos ensaios destrutivos.

Esses ensaios simulam as condições de operação do produto final, desta forma a análise da propriedade de interesse é obtida diretamente, já que todo procedimento de ensaio é estabelecido por uma norma específica e não depende da interpretação do operador. Como

exemplos dos ensaios destrutivos, temos os ensaios de tração, flexão, compressão, e ensaio de fadiga. Os parâmetros obtidos por estes ensaios são: limite de resistência mecânica, ductilidade, limite de escoamento, resistência a fadiga entre outros. (CERON, 2003)

O custo elevado da confecção de corpos de prova, as horas de maquinário envolvido e necessidade de pessoal qualificado, acarreta em limitação do número de corpos de prova a serem ensaiados, assim como elevação nos custos com mão de obra. Além disso, têm o fato do ensaio não ser necessariamente executado diretamente na peça que vai ser colocada em operação, como já foi explicitado. O que demanda um cuidado maior na seleção das amostras, para resultados realmente confiáveis.

### 2.5.1 ENSAIO DE TRAÇÃO

O ensaio de tração é amplamente utilizado para o levantamento de informações básicas sobre a resistência dos materiais, testando as propriedades requeridas pelas suas aplicações, como produto final (NIELSEN, 1994).

O ensaio se trata da aplicação de uma carga uniaxial crescente em um corpo de prova especificado, ao mesmo tempo em que são medidas as variações no comprimento. As especificações quanto à forma e dimensões dos corpos de prova, velocidade de tensionamento, base de medida, etc., são ditadas pela norma técnica correspondente, que no caso de materiais poliméricos é a ASTM D 638.



Figura 3. Máquina de ensaio mecânico de tração.

A máquina (Figura 3) possui um conjunto que possibilita a aplicação de uma carga variável e de mecanismos para afixar o corpo de prova. Ao se aplicar a carga de uma maneira constante até o rompimento do corpo de prova, há dois sensores, um que mede a força aplicada em kgf, e outro, ajustado atrás do CP que mede o alongamento da peça, chamado extensômetro. Através da leitura do relógio ao aplicar uma carga, o módulo de elasticidade do material é obtido, sendo uma propriedade específica de cada material e corresponde à rigidez deste.

As principais propriedades a serem obtidas pelo ensaio de tração, são o módulo de elasticidade, limite de escoamento, limite de resistência mecânica, limite de ruptura, módulo de tenacidade entres outros (IBRAHIM, 2006).

No ensaio de tração, uma amostra do material polimérico a partir das medidas de cargas e os respectivos alongamentos, constrói-se a curva tensão-deformação, como mostra a figura 4.

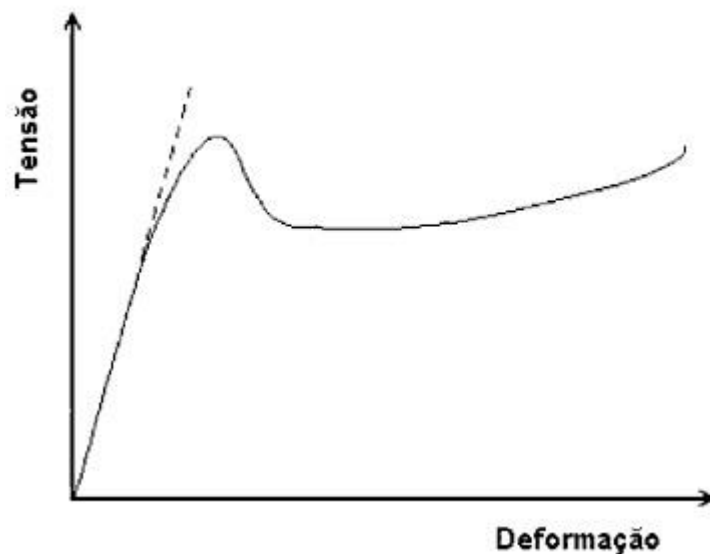


Figura 4 - Tensão versus deformação para polímeros. (MANRICH, 2005)

Através de uma tangente da região linear na parte inicial do gráfico, pode se calcular o módulo de young. Acabando a região linear, o que ocorre em tensões diferentes dependendo do polímero, pode-se medir o limite de escoamento, quando a tensão produz uma deformação que vale 0,2%. Depois do limite de escoamento ocorre uma diminuição significativa na área da seção transversal do corpo de prova. Já no topo da curva se refere á



tensão máxima que o material aguenta, ao sofrer uma deformação plástica, onde o mesmo não voltará mais a seu estado inicial (GARCIA, 2011).

Um material é dito ter comportamento elástico se, uma vez removido o esforço, as dimensões retornam àsquelas antes da aplicação do mesmo, isto é, não há deformações permanentes. Dentro da região elástica, a tensão é proporcional à deformação, isto é, o material obedece à lei de Hooke. No início da região plástica ou escoamento do material, as deformações são permanentes. A tensão máxima é denominada limite de elasticidade ou escoamento do material é dada como a resistência à tração do material. A ruptura ocorre no fim a curva, sendo caracterizada por um prévio aumento na tensão (BARROS, 2005).

A resistência máxima a deformação e a ruptura, tem pouco significado, pois refletem valores sem grandes usos em projetos, porém a área sob a curva tensão versus deformação traz uma importante informação sobre a resistência do material, e portanto, a sua tenacidade. Um material com alta resistência a tração, mas com baixa deformação, tenderá a se romper fragilmente durante o uso. Logo, o conhecimento da curva leva a uma análise bem aprofundada do comportamento geral de um material sob tensão de tração. Os polímeros em geral se comportam de acordo com sua morfologia e seu estado físico durante o ensaio de tração.

### **2.5.2 ENSAIO DE FLEXÃO**

O ensaio de flexão mede a força necessária para dobrar um componente sob condições de carga podendo ser do tipo flexão de três pontos que foi o utilizado nesse trabalho, com aplicação de força central em um corpo de prova com distancia conhecida entre os apoios, baseado na norma ASTM D790. Para a determinação do Módulo de Young (Figura. 5), mede-se a deflexão  $V$  do corpo de prova durante a aplicação da carga (SOUZA, 1982).



Figura 5. Máquina de Ensaio Mecânico de Flexão.

O objetivo principal do ensaio de flexão é a indicação qualitativa da ductilidade do material. A flexão do material provoca um efeito de tração e compressão nas regiões superiores e inferiores conforme o tipo de aplicação da força, conforme pode ser visto na figura 5 onde o corpo de prova está submetido a esses efeitos.

Para compreender as características deste ensaio, é necessário esclarecer alguns conceitos fundamentais, sendo eles:

**Momento fletor:** É o resultado da aplicação de uma força em uma determinada distância. No ensaio de flexão, não é importante apenas a força aplicada no corpo de prova, mas também a distância em que está aplicada, pois quanto maior a distância maior será o momento fletor e maior também o efeito da flexão (a flecha da viga). Por isso a importância da distância entre apoios.

**Momento de inércia:** Efeito relacionado à forma da peça que influencia diretamente na flexão. Aplicar uma força sobre uma tábua colocada de quina tem resistência diferente de quando estiver de forma normal. Na vertical, (dimensões da largura) a tábua apresenta uma resistência à flexão maior, pois o momento de inércia é diferente da situação horizontal (espessura da largura), logo a importância da normatização do ensaio, para seu resultando ser de fato a realidade do componente (CALLISTER, 2002).

### 2.5.3 ENSAIO DE IMPACTO

O ensaio de impacto consiste em medir a quantidade de energia absorvida por uma amostra do material, quando submetida à ação de um esforço de impacto por um pêndulo. Consiste em testar a capacidade do material, de resistir ao impacto, pois muitos materiais falham subitamente sob impacto em rachaduras ou entalhes. Os testes de impacto mais comuns usam um pêndulo oscilante para atingir uma barra entalhada. As alturas antes e depois do impacto são usadas para calcular a energia necessária para fraturar a barra. Os ensaios mais utilizados são o Charpy e o Izod, que se diferem na configuração geométrica do entalhe do corpo de prova, e do modo de fixação do mesmo na máquina de ensaios. No teste de Izod o corpo de prova é fixado por uma par de garras na posição vertical, e quando o pêndulo é liberado, ele atinge o componente na posição vertical (CALLISTER, 2002). Para um resultado confiável é necessário a realização de vários testes, conforme foi feito no presente trabalho, obtendo uma média das energias obtidas.

A máquina correspondente (Figura 6.) é o martelo pendular. O pêndulo é levado a uma certa posição, onde adquire uma energia inicial. Ao cair, ele encontra no seu percurso o corpo de prova, que se rompe. A sua trajetória continua até certa altura, que corresponde à posição final, onde o pêndulo apresenta uma energia final.

A diferença entre as energias inicial e final corresponde à energia absorvida pelo material. De acordo com o Sistema Internacional de Unidades (SI), a unidade de energia adotada é o joule. A máquina é dotada de uma escala, que indica a posição do pêndulo, e é calibrada de modo a indicar a energia potencial.

Nesse ensaio, a massa do martelo e a aceleração da gravidade são conhecidas, assim como altura inicial do pêndulo. A única variável desconhecida é a altura final, que é obtida pelo ensaio. O mostrador da máquina apenas registra a diferença entre a altura inicial e a altura final, após o rompimento do corpo de prova, em uma escala relacionada com a unidade de medida de energia adotada antes do ensaio (GARCIA, 2011).

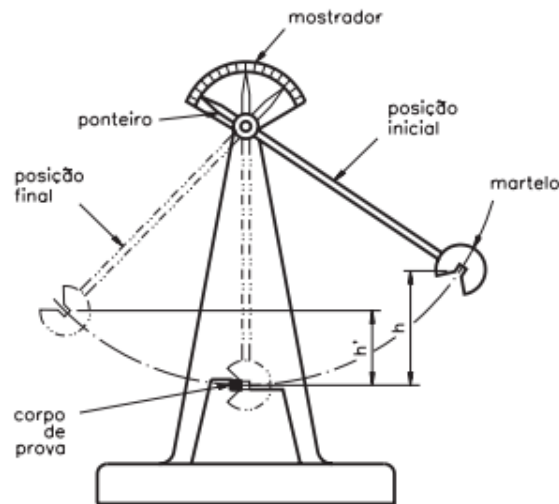


Figura 6. Máquina para Ensaio Mecânico de Impacto.

As dimensões do corpo de prova, a forma e o tamanho do entalhe usado determinam um conjunto de tensões que não se distribuem de modo uniforme por todo o corpo de prova, durante o ensaio. As diferentes formas de entalhe são necessárias para assegurar que haja ruptura do corpo de prova, mesmo nos materiais mais dúcteis. Quando a queda do martelo não provoca a ruptura do corpo de prova, o ensaio deve ser repetido com outro tipo de corpo de prova, que apresente entalhe mais severo, de modo a garantir a ruptura (SOUZA, 1982).

Os ensaios de impacto determinam as propriedades a fratura dos materiais, sendo os resultados mais qualitativos e de pouca utilidade a fins de projeto, pois não é interessante trabalhar em cima de valores de resistência a fratura, e sim sempre dentro de margens de segurança com valores bem anteriores a esse. As energias de impacto são interessantes principalmente na comparação entre diversos materiais, no qual podem ser utilizados para uma mesma finalidade (CALLISTER, 2002).

## 2.6 MOLDAGEM POR EXTRUSÃO EM EXTRUSORA MONOROSCA E DUPLAROSCA

Extrusão é uma importante técnica de processamento para a fabricação de produtos poliméricos. Atualmente, devido ao contínuo desenvolvimento e maior desempenho dos materiais compósitos, extrusoras do tipo mono rosca geralmente processam não só

homopolímeros puros, como materiais compósitos dos mais diversos. Elas devem fundir, misturar e bombear esses materiais mais complexos, como polímeros com um número de aditivos específicos, que variam de acordo com a aplicação desejada, gerando misturas de polímeros ou compostos altamente preenchidos (SUETSUGU, 1994).

Dentre todos os componentes de uma extrusora, a rosca é um dos mais importantes pelo fato de transportar, fundir ou amolecer, homogeneizar e plastificar o polímero. Ela possui três zonas, denominadas, zona de alimentação (no início), zona de compressão (no meio), e zona de controle de vazão (no fim da rosca), onde se têm diferentes profundidades de filetes, assim como diferentes taxas de cisalhamento. Quando a extrusora é do tipo mono rosca ela gera cerca de 80% da energia térmica e mecânica necessária para transformar os polímeros, já sistemas de dupla rosca geralmente geram menor cisalhamento. A rosca deve ser projetada de tal maneira que sua geometria promova máxima eficiência, vazão constante, plastificação e homogeneização adequadas, sem danos ao polímero (WILCZYNSKI et al, 2003).

A extrusora do tipo mono rosca (Figura 7) é mais utilizada pelas indústrias, pois gera produtos homogêneos, de baixo custo, e com a qualidade desejada, na maioria das vezes. Quando se faz necessário pelo fato dos parâmetros desejados não se conseguir obter com o tipo mono rosca, pode-se substituir a extrusora por outra, com o sistema dupla rosca. Vale salientar que a geometria de uma rosca é projetada em função das variáveis de um processamento, tais como: tipo de polímero, produtividade e produto, entre outras. Veremos na tabela 2, os parâmetros da rosca para a extrusão do polipropileno, utilizado como matriz polimérica no presente trabalho.

O sistema de extrusão com dupla rosca é um sistema com grande área de transferência de calor e baixa razão de compressão (trabalham semicheias na zona de alimentação), além de possuírem vários estágios, onde em cada um dos estágios da dupla rosca, projeta-se a dimensão da profundidade  $h$  do canal e largura  $b$  do passo, de forma a atender os requisitos de mistura e compressão, sem que ocorra demasiado cisalhamento (MANRICH, 2005).

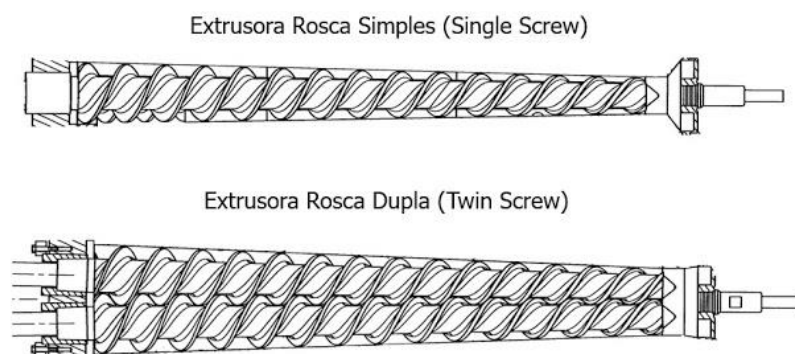


Figura 7. Barril extrusor com sistema mono rosca e sistema dupla rosca (Adaptado de Harper, 2003).

Sabe-se que a morfologia de uma mistura de dois polímeros imiscíveis, ou o grau de dispersão de aglomerados sólidos, determina o desempenho do composto final quando em condições de serviço. Correlacionar as propriedades físicas do sistema polimérico a ser processado e as condições de processamento (tipo de rosca, geometria, velocidade da rosca e perfil de temperatura do barril) com o desenvolvimento da morfologia, ou com os níveis de dispersão de sólidos na matriz, são determinações importantes. Durante a fusão entre os componentes da mistura a escala de segregação é reduzida por várias ordens de magnitude dentro do barril onde a rosca se encontra. Uma seqüência complexa dessa redução se reproduz oscilando entre cisalhamentos fortes e fracos (LINDT et al, 2002).

Uma otimização na produtividade do PP se dá com roscas características para a extrusora mono rosca, conforme Tabela 2. Essa adequação do tipo de rosca ocorre pois no estado sólido, o grupo metil CH presente no PP, gera maior rigidez na sua cadeia. Além disso o PP funde a 165°C, sendo ele mais pseudoplástico em comparação aos polietilenos, por exemplo, sendo mais cristalino e encolhendo bastante durante o resfriamento.

Tabela 2. Parâmetros da rosca utilizada para extrusão do Polipropileno (PP) usando extrusora mono rosca (MANRICH, 2005).

Rosca para PP	Zona de Alimentação	1ª Zona de compressão	2ª Zona de compressão	Zona de dosagem	Produção estimada	Velocidade da Rosca
Comprimento	3 D	8 D	1 D	12 D	kg/h	(rpm)
D	h (mm)	h (mm)	h (mm)	h (mm)		
45	8,4	8,4 a 6,3	6,3 a 2,2	2,2	27	120
60	10	10 a 7,6	7,6 a 2,3	2,3	54	120
90	12,7	12,7 a 7,6	7,6 a 3	3	130	100
120	14	14 a 10	10 a 3,3	3,3	280	100

## 2.7 MOLDAGEM POR INJEÇÃO

Outra forma de moldar os polímeros é através do processo conhecido como moldagem por injeção, que utiliza uma máquina chamada injetora. As máquinas injetoras (Figura 8) geralmente dispõem de uma câmara cilíndrica aquecida, dotada de uma rosca, que funciona como plastificador e homogeneizador do polímero (como na moldagem por extrusão) antes que seja injetado sob pressão para dentro da cavidade do molde. É um

processo versátil que pode produzir peças tão pequenas como, por exemplo, de 1 grama e tão grande quanto 150 kg. Ela permite produção em massa e de alta precisão. E é responsável por um terço do total consumido em transformação de resinas termoplásticas (MANO e MENDES, 2004)

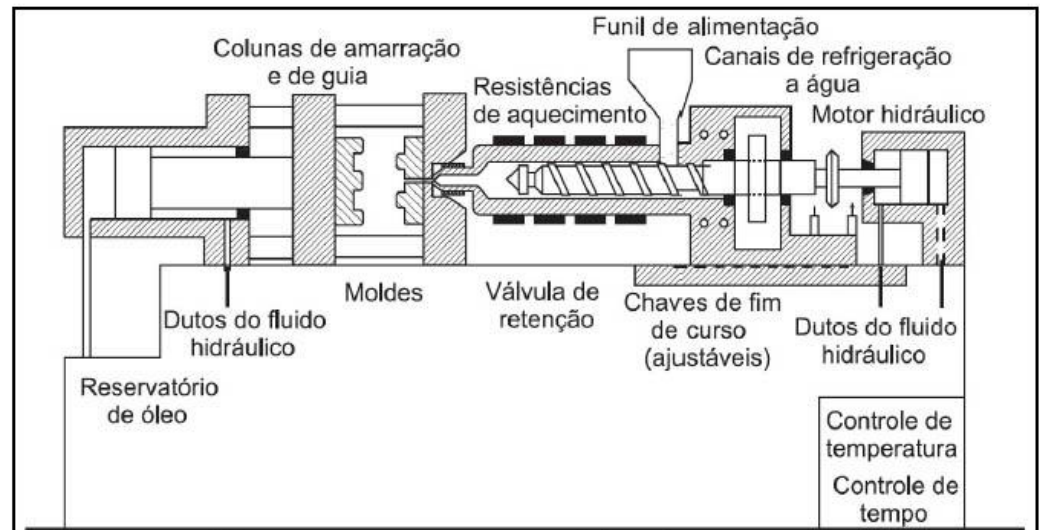


Figura 8. Esquema do processo de injeção. (<http://www.engeplas.com.br/solucoes/moldagem.asp> em 28/07/18)

O processo ocorre quando o polímero fundido é injetado sob pressão numa cavidade, sofrendo em seguida resfriamento e posterior solidificação, adquirindo a geometria da cavidade do molde, que podem ser bem precisas e de elevada taxa de reprodutibilidade.

Vale salientar que a necessidade da pressão de injeção se dá pelo fato da alta viscosidade dos polímeros termoplásticos, tornando-os inadequados para preenchimento do molde apenas por gravidade.

Os principais componentes de uma injetora são: a rosca recíproca, que atua como rosca de mistura e homogeneização, e atua como pistão com alto cisalhamento; o barril no qual a rosca está no seu interior; as mantas elétricas que são responsáveis por aquecer o barril e também transmitir o calor ao polímero; e o molde que é a peça mais cara e complexa da injetora, serve para dar forma ao polímero, assim como resfriar e ejetar a peça acabada, sendo sob alta pressão e velocidade controlada (TADMOR, 2006).

As etapas principais de uma moldagem por injeção (Figura 9) consistem no fechamento do molde que é realizado através da movimentação hidráulica ou elétrica das

placas da máquina injetora. Logo ocorre a dosagem onde acontece o amolecimento do material plástico (obtido por meio do movimento de rotação da rosca e aquecimento do barril por resistências elétricas) que será injetado na quantidade adequada para cada produto. Após isso ocorre o preenchimento que consiste na injeção de materiais nas cavidades do molde, através do movimento da rosca de avanço linear, e o bloqueio do contra fluxo pela ação do anel de bloqueio. Acontece de forma muito rápida com a finalidade de evitar que haja congelamento da frente de fluxo da matéria prima, antes amolecida no processo de dosagem, pois esse congelamento precoce impede que o preenchimento se complete (ROSATO, 1998). Após o resfriamento da entrada do molde, a pressão de recalque deixa de atuar e após o resfriamento completo da peça o molde se abre para que ocorra a sua extração.

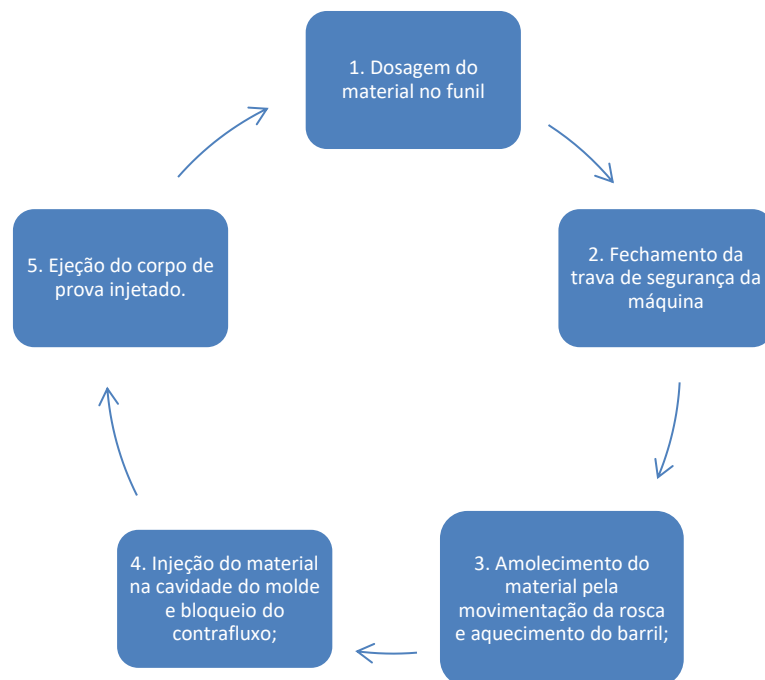


Figura 9. Etapas do processo de moldagem por injeção.

Os principais parâmetros na moldagem por injeção são pressão de injeção, velocidade de injeção, dosagem do material, temperatura do polímero fundido, e sua respectiva homogeneidade, pressão de comutação, pressão de recalque e tempo de recalque, assim como temperatura de resfriamento, que serão explicados posteriormente. O recalque ocorre porque durante o preenchimento das cavidades a quantidade de material é ligeiramente maior do que o volume final do produto e esse excesso ocasiona o aumento da pressão interna das cavidades, e essa pressão de recalque vem para compensar a contração da peça moldada durante seu resfriamento. Esta etapa tem o objetivo de tornar o preenchimento homogêneo, reduzindo a possibilidade de defeitos de moldagem conhecidos como “rechupes”. Logo



ocorre o resfriamento através de circuitos de refrigeração que utilizam água e aceleram esse processo evitando possíveis deformações no produto. A etapa de extração do produto já resfriado se dá através de mecanismos internos no molde, podendo ser através de pinos extratores, placa extratora entre outros mecanismos (HARPER, 2003).

Um breve resumo do que significa cada parâmetro é exposto abaixo.

Pressão de recalque: como já explicado essa pressão age para prevenir a contração do material devido ao resfriamento, ocasionando defeitos na peça. A pressão sobre a peça atinge com o tempo um nível constante, uma vez que a peça é solidificada cada vez mais (MICHAELI et al, 2009);

Pressão de injeção: é a pressão necessária para promover o preenchimento do molde com material plástico fundido. A intensidade da pressão de injeção depende do tipo de material, temperatura do molde, canais de injeção e pontos de entrada. É dada em “bar” ou “MPa”.

Velocidade de injeção: pode ser traduzida como o tempo de preenchimento do material fundido. Portanto, quanto maior a velocidade de injeção, mais rápido é o preenchimento da cavidade (ROSATO et al., 1998);

Temperatura de injeção: é a temperatura indicada para o processamento, lembrando que cada polímero tem a sua temperatura de processamento. As injetoras têm diversas zonas de aquecimento do barril que deve ser programada de acordo com esse tipo de polímero que será usado.

Tempo de ciclo ou de injeção: é o intervalo de tempo entre o instante em que a rosca avança e o momento em que a pressão de injeção para de atuar. Geralmente, a velocidade inicial é de 3,0 cm/s, caindo para 0,1 cm/s quando as cavidades estiverem cheias, sendo que, posteriormente, a rosca ou o pistão age no sentido de empacotar o material nas cavidades;

Temperatura do molde: moldes com temperaturas altas reduzem tensões internas, originam superfícies mais brilhantes e minimizam linhas de junção ou solda e marcas de fluxo do material. A temperatura mínima recomendada para o molde está em torno de 20°C. A temperatura máxima para termoplásticos amorfos é de cerca de 70°C (HARADA, 2004).

## 2.8 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Técnicas termoanalíticas são um grupo de técnicas utilizadas para verificar mudanças nas propriedades dos materiais quando submetidos a variação de temperatura. As mudanças esperadas nas propriedades dos materiais quando submetidos a essa troca de calor são: a variação de suas dimensões, mudanças de fase, perda ou ganho de massa e verificação do seu comportamento mecânico. Essas mudanças são conhecidas como eventos térmicos.

O estudo dessas propriedades de um material é de suma importância para determinar suas possíveis aplicações, processos de moldagem e transporte. Técnicas termoanalíticas são bastante utilizados por serem mais simples do que outros métodos de caracterização tais como DRX, infravermelho, espectroscopia de impedância e etc. E por abrangerem o estudo das principais propriedades analisadas nos materiais. As principais análises térmicas são termogravimetria (TG), Análise térmica diferencial (DTG) e Calorimetria exploratória diferencial (DSC) (LENG, 2008).

A técnica de TG consiste no aquecimento ou resfriamento de uma amostra a uma taxa controlada. A TG é muito utilizada para caracterização de muitos materiais que sofrem perda de massa a temperaturas específicas. Também se determina a pureza e a estabilidade térmica desses materiais.

Os equipamentos básicos utilizados para realizar a TG são: balança térmica de alta precisão, um portador de amostra, termopar e um computador para coletar os dados (Figura 10). Com os dados da TG pode-se obter a derivada da termogravimetria (DTG) através da diferenciação da curva obtida na TG. Esse método serve para identificar em qual temperatura há maior mudança de massa e a temperatura exata em que cada evento térmico ocorre (VAIMAKIS, 1998).



Figura 10. Aparelho de TG-60 da marca SHIMADZU, utilizado para Análise Termogravimétrica.

### **3. MÉTODOS E MATERIAIS**

Foi utilizado pellets de polipropileno (PP) puro H301, com índice de fluidez 10 g/10min e densidade de 0,905 g/cm<sup>3</sup>, fornecido pela Braskem S.A.(Salvador – BA) e compósitos de PP modificado com PPAM em porcentagens diferenciadas, com adição do resíduo da concha calcinada. A concha do molusco foi fornecida pela comunidade do litoral paraibano, sendo utilizada como carga particulada após a sua calcinação, moagem e classificação granulométrica. A concha foi previamente calcinada (CC) e caracterizada por Melo (2018).

#### **3.1 PREPARAÇÃO DO PÓ DO RESÍDUO DA CONCHA**

A concha conforme recebida foi lavada com água corrente e seca ao sol. Em seguida a concha foi submetida a calcinação durante 12 h a 550°C de acordo com Melo (2018), e moída em moinho de bolas marca CHIAROTTI, modelo 16-300 com jogo de esferas de porcelana de 6,10 e 16mm de diâmetro; o pó da concha passou pela peneira de 325 mesh. A concentração do pó adicionado aos compósitos é de 8% em massa.

#### **3.2 PROCESSAMENTO DO PP PURO E SEUS COMPÓSITOS**

### **3.2.1 EXTRUSÃO**

O PP puro e os compósitos de PP/CC com concentrações de 2, 6 e 10% em massa de PPMA, PPCC2%PPAM, PPCC6%PPAM e PPCC10%PPAM, respectivamente, foram submetidos a extrusão em extrusora mono rosca, com elemento de mistura do tipo maddock na extremidade, no Laboratório de Materiais Poliméricos na UFPB. O perfil de temperatura utilizado foi igual a 60°C na zona 1, 150°C na zona 2, 190°C nas zonas 3 e 4 e 200°C na zona 5, com baixo giro de rotação. Depois da extrusão as amostras foram moídas utilizando um moinho de facas FORTINOX modelo Star FT 50 e os grãos foram secos durante 2 horas para retirada da umidade, em estufa a 80°C.

### **3.2.2 MOAGEM EM MOINHO DE FACAS**

Foram pesados 15-17g de cada amostra previamente cortadas em tamanhos de aproximadamente 3mm. Ao ser cortadas as amostras, ficando no moinho de facas FORTINOX modelo Star FT 50 por aproximadamente 20 minutos cada. Entre cada moagem limpava-se o moinho com ar comprimido para não haver contaminação. Após moagem, as amostras foram armazenadas adequadamente, para que fosse realizada a análise termogravimétrica.

### **3.2.3 MOLDAGEM POR INJEÇÃO**

A moldagem dos corpos de prova foi realizada em uma injetora BATTENFELD modelo HM45/210. Os parâmetros da moldagem utilizados estão em acordo com os obtidos por MELO(2018). Antes da moldagem os pellets foram secos durante 2 horas e meia em uma estufa para a retirada de umidade, a 100 °C. As condições de moldagem foram, inicialmente, na moldagem do PP com 10% de PP modificado com anidrido maleico (PPAM) e mais a concha: temperatura de 210°C no bico, 200°C na zona 1 e 180 °C na zona 2; a uma pressão de injeção de 300bar, pressão de recalque de 350bar e tempo de ciclo estimado em 54 segundos. Para a moldagem do PP com 2 e 6% de PPAM mais a concha, foi necessário fazer ajustes, onde a temperatura na zona 2 mudou para 190°C, as novas condições: pressões de injeção de 350bar, pressão de recalque de 400bar, e tempo de ciclo estimado em 51 segundos. O objetivo da moldagem por injeção foi preparar corpos de prova no formato de gravatas, e a partir deles preparar amostras para as caracterizações.

### 3.3 ÍNDICE DE FLUIDEZ ( MFI)

O índice de fluidez foi avaliado de acordo com a norma ASTM D 1238. Foram pesadas 5g de cada amostra no qual foram secas previamente em estufa a 100°C por 1 h. Os parâmetros utilizados para o MFI foram: temperatura de 210°C, a carga de 2,16kg e o tempo de coleta foi de 15s. O índice de fluidez foi determinado usando a Equação (1).

$$\text{MFI} = m/t \text{ [g/10 min]} \quad (1).$$

Onde:

m = massa convertida para 10 minutos (g)

t = 10 minutos

### 3.4 ENSAIO MECÂNICO DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO

O ensaio mecânico sob tração foi realizado em uma máquina universal de ensaios da Shimadzu modelo AG-X 10KN, onde o extensômetro foi posicionado a 50mm de distancia da extremidade do corpo de prova. A velocidade de ensaio foi igual a 50mm/min, tendo sido testado no mínimo cinco corpos de prova para cada formulação de acordo com a norma ASTM D 638.

A curva obtida demonstra o comportamento do material variando o deslocamento em função da força. Como os corpos de prova tinham dimensões de 80x10x4mm<sup>3</sup>, para obter a curva tensão versus deformação, foram utilizadas as seguintes equações:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde F é a força, e A a área do corpo de prova.

E a deformação é dada por:

$$\varepsilon = \frac{D}{L} \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde D é o deslocamento, e L é a distância da extremidade do corpo de prova onde o extensômetro foi posicionado.

### 3.5 ENSAIO MECÂNICO DE RESISTÊNCIA À FLEXÃO

O ensaio de resistência à flexão em três pontos foi realizado com o objetivo de avaliar a resistência e ductilidade do material sob esforço de flexão.

O ensaio mecânico de flexão foi realizado em uma máquina universal de ensaios da Shimadzu modelo AG-X 10KN. De acordo com a norma ASTM D 790, os corpos de prova tinham dimensões de (80x10x4) mm. O ensaio foi interrompido quando o corpo de prova rompeu ou atingiu deformação de 5%. A distância entre os apoios foi de 64 mm e velocidade de 2 mmmin<sup>-1</sup>.

O módulo de elasticidade para flexão é calculado por meio da Equação 3, fornecida pela norma ASTM D 790.

$$E_B = \frac{L^3 m}{4bd^3} \quad (\text{Eq. 3})$$

Onde, L é a distância entre os apoios, b é a largura, d é a espessura e m é a inclinação da tangente da curva tensão *versus* deformação, em sua porção inicial.

A partir do valor da carga máxima, foi calculado a resistência mecânica de ruptura à flexão, do compósito através da equação 4:

$$\sigma_r = \frac{3LQ}{2bd^2} \quad (\text{Eq. 4})$$

Onde Q é o valor da carga máxima, L a distância entre apoios, b a largura e d a espessura do corpo de prova.

A partir do valor do deslocamento, foi calculado a deformação do compósito através da equação (5):

$$\varepsilon = \frac{6.D.d}{L^2} \quad (\text{Eq. 5})$$

Onde D é a deslocamento, d a espessura do corpo de prova, L a distancia entre apoios.

Todas as caracterizações, térmica e mecânica foram realizadas no Laboratório de Solidificação Rápida (LSR) do Departamento de Engenharia Mecânica da UFPB. A injeção dos corpos de prova e a medida do índice de fluidez foram realizados no Laboratório de Materiais Poliméricos do Departamento de Engenharia de Materiais da UFPB.

### 3.6 ENSAIO DE RESISTÊNCIA IMPACTO

O ensaio de resistência ao impacto em polímeros tem muita importância pra credenciar materiais de uso técnico. É muito utilizado para comparar os materiais, porém cada polímero reage diferente ao entalhe (deve seguir especificações, ser central, para que a trinca se propague) e também ao preparo do corpo de prova. Diferentes orientações moleculares são congeladas em função das variações durante o processamento, por exemplo.

Os ensaios de resistência ao impacto Izod com entalhe foi realizado na máquina CEAST RESIL 5.5 da Universidade Federal de Campina Grande, utilizando cinco amostras para cada composição foram realizados em conformidade com a norma ASTM D256-10. As medidas do corpo de prova foram (65x10x4) mm. O entalhe dos corpos de prova foi de 1,5 mm de profundidade. A razão para entalhar os corpos de prova é a necessidade de gerar concentração de tensões localizadas na extremidade do entalhe para promover a fratura frágil ao invés da fratura dúctil. O método consiste em determinar a resistência a quebra por choque flexional de plásticos através da medição de energia cinética armazenada no martelo e consumida ao se chocar com o corpo de prova. O martelo utilizado foi de 2,75J. O corpo de prova foi posicionado na forma vertical em relação à base do equipamento, o entalhe é posicionado no lado no qual o martelo do pêndulo atingirá o corpo de prova. A resistência ao impacto (RI) foi determinada usando a equação 5,

$$RI = \frac{E_{cp} - E_{ar}}{esp} \left[ \frac{J}{m} \right] \quad (\text{Eq. 5})$$

Onde:  $E_{cp}$  = energia do corpo de prova;

$E_{ar}$  = perda de energia do martelo devido à resistência do ar (0,024J);

“esp” = a espessura do corpo de prova.

### 3.7 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

É de grande importância o estudo do comportamento térmico de um material, pois através do conhecimento das suas propriedades físicas e químicas é possível determinar o melhor uso para suas aplicações. Essa técnica tem o objetivo de monitorar as propriedades térmicas dos materiais e/ou seus produtos de reação (FREITAS, 2009).

As mudanças esperadas nas propriedades dos materiais quando submetidos a essa troca de calor serão avaliadas nesse estudo em termos da perda de massa e das temperaturas de degradação térmica do PP puro e seus compósitos. A análise termogravimétrica foi realizada em um equipamento modelo DTG-60H da SHIMATZU. As amostras utilizadas tinham em torno de 6mg, o ensaio foi conduzido em atmosfera inerte de argônio à 50ml/min e a temperatura variando da temperatura ambiente até 900°C a uma taxa de 10°C/min.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste tópico serão apresentados os resultados oriundos dos ensaios mecânicos e térmicos do PP puro e seus compósitos.

### MFI

Para avaliar a fluidez dos compósitos, foi utilizada a técnica MFI, que fornece dados do índice de fluidez, o qual é inversamente proporcional a viscosidade. As medidas do índice de fluidez das amostras de PP puro e seus compósitos foram obtidas nesse trabalho utilizando extrusora mono rosca e no trabalho de Melo (2018) utilizando dupla rosca são mostrados na tabela 3 a seguir:

Tabela 3. Valores do índice de fluidez dos compósitos de PP.

Medida do Índice de Fluidez (g/10 min)		
Amostra	Extrusoras	
	Mono Rosca	Dupla Rosca <sup>1</sup>
PP puro	7,92± 0,307	8,68± 0,005
PPCC	7,19± 0,239	5,34±0,007
PPCC2%PPAM	6,31± 0,149	5,02±0,002
PPCC6%PPAM	5,80± 0,153	5,02±0,013
PPCC10%PPAM	4,69± 0,036	5,59±0,008

<sup>1</sup>Dados obtidos por Melo(2018)



Em se tratando dos valores de MFI obtidos para as amostras usando extrusora mono rosca, observa-se que a fluidez dos compósitos modificados com PPMA variou muito, quando comparados ao valor do compósito formado apenas pelo PP/CC, que foi próximo ao do PP puro. Isto significa que as características de fluxo e de processamento do compósito PP/CC podem ser consideradas similares aquelas do PP puro. O compósito modificado com 10% de PPAM apresentou uma queda de 40,78% no índice de fluidez em relação ao PP puro, e 34,77% em relação ao PP/CC, exibindo um aumento na sua viscosidade, o que pode comprometer o processamento desse compósito. Por outro lado, o compósito com 2% de PPAM foi o que apresentou valor de MFI mais próximo ao do PP puro, demonstrando ser mais processável. Os valores de MFI dos compósitos foram diminuídos com o acréscimo de PPAM, sugerindo sua interação com as partículas de CC, principalmente quando o teor de PPAM foi igual a 10%. Os valores obtidos para os compósitos a partir da dupla rosca foram menores do que o valor do PP, porém foram indiferentes entre si, mostrando que os valores de MFI de todos os compósitos foram praticamente iguais independente da modificação dos compósitos com o PPAM.

Apesar do MFI não ser um bom índice de viscosidade do fundido, visto que a medida é feita considerando apenas uma taxa de cisalhamento é comumente utilizado na indústria petroquímica e de transformação de polímeros para avaliar o tipo de processamento mais adequado, para um determinado tipo de material (CÁCERES, 2006).

## ENSAIO MECÂNICO DE RESISTÊNCIA AO IMPACTO

Na tabela 4 são apresentados os valores de resistência ao impacto calculados a partir da equação (5) para o PP puro e os compósitos obtidos nesse trabalho, como também os valores para essas mesmas amostras obtidas usando a extrusora dupla rosca (Melo, 2018).

Tabela 4. Valores da resistência ao impacto do PP e seus compósitos misturados na mono rosca e na dupla rosca.

AMOSTRAS	EXTRUSORAS	
	Mono Rosca (J/m)	Dupla Rosca <sup>1</sup> (J/m)
PP	41,55± 3,8	39,82±0,18
PPCC	32,05 ± 4,3	33,44±0,14
PPCC2%PPAM	37,20± 2,1	27,53±0,35
PPCC6%PPAM	32,25± 2,9	26,17±0,18
PPCC10%PPAM	33,45± 4,0	24,72±0,15

<sup>1</sup>Dados obtidos por Melo(2018)

A rigidez do material pode ser prontamente melhorada adicionando micro ou nano partículas. Partículas inorgânicas rígidas, geralmente, têm uma rigidez muito maior do que matrizes poliméricas (ZHU et al, 2009). No entanto, a resistência ao impacto depende fortemente da transferência de tensão entre as partículas e a matriz. Para partículas bem aderidas, a tensão aplicada pode ser efetivamente transferida da matriz para as partículas; isso claramente melhora a resistência (BLEDZKI et al, 1999). No entanto, para micropartículas mal aderidas ocorre redução de resistência da matriz pela adição dessas partículas (LEONG et al, 2004).

A partir dos resultados obtidos usando a mono rosca e apresentados na Tabela 4, pode se observar que o valor de resistência ao impacto do PP puro foi maior do que os valores apresentados pelos compósitos. No entanto, entre os compósitos os valores foram equiparáveis, considerando os erros das medidas. A mesma tendência também foi observada para as amostras obtidas usando a extrusora dupla rosca (Melo, 2018). Pode-se observar que os valores de resistência ao impacto dos compósitos de PP/CC usando os dois tipos de mistura foram praticamente iguais. Porém, os valores de resistência obtidos para os compósitos utilizando a mono rosca foram maiores do que os valores obtidos com as amostras de Melo(2018). Em consideração a percentagem de PPAM utilizado, adições de 2% no compósito de PP com concha calcinada, demonstram melhores resultados, indicando que essa concentração foi mais efetiva para adesão das partículas de CC à matriz de PP nesses compósitos.

## ENSAIO DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO

A tabela 5 apresenta a comparação das curvas tensão versus deformação das cinco amostras de PP puro e seus compósitos, obtidos em extrusora mono rosca e extrusora dupla rosca (Melo,2018). São apresentadas as propriedades relativas ao ensaio de tração, ressaltando que são valores obtidos referentes a uma média realizada de cinco repetições de cada amostra submetida ao ensaio.

Tabela 5. Propriedades obtidas no Ensaio de Tração do PP e seus compósitos em extrusora mono rosca e extrusora dupla rosca.

Amostras	PP	PPCC	PPCC2%PPMA	PPCC6%PPMA	PPCC10%PPMA
----------	----	------	------------	------------	-------------

	Mono rosca/Dupla rosca <sup>1</sup>		Mono rosca/Dupla rosca <sup>1</sup>		Mono rosca/Dupla rosca <sup>1</sup>		Mono rosca/Dupla rosca <sup>1</sup>		Mono rosca/Dupla rosca <sup>1</sup>	
<b>Tensão de</b>	22,503	22,743±	21,274	20,987±	21,664±	22,122	22,468	21,976±	21,747±	21,892±
<b>Escoamento</b>	± 0,02	0,03	±	0,12	0,008	± 0,45	± 0,038	0,81	0,016	0,71
<b>(MPa)</b>			0,046							
<b>Deformação</b>	0,0463	0,0311±	0,044±	0,0407±	0,0465±	0,0353	0,045±	0,0326	0,0460±	0,0354
<b>de</b>	± 0,002	0,02	0,004	0,31	0,002	± 0,67	0,003	± 0,43	0,001	± 0,83
<b>escoamento</b>										
<b>(mm)</b>										
<b>Tensão de</b>	33,021	33,961±	29,401	30,302±	31,345±	30,966	33,538	33,951	31,753±	31,928
<b>ruptura</b>	± 0,03	0,23	±	0,42	0,016	± 0,29	± 0,002	± 0,22	0,006	± 0,65
<b>(MPa)</b>			0,0219							
<b>Deformação</b>	0,147±	0,136±	0,178±	0,167±	0,143±	0,139±	0,151±	0,143±	0,141±	0,132
<b>de ruptura</b>	0,006	0,05	0,011	0,04	0,006	0,12	0,011	0,10	0,006	± 0,09
<b>(mm)</b>										
<b>Módulo de</b>	1108,5	1109,9±	1054,9	1067,2±	1087,1±	1098,3	1120,6	1137,2	1100,93	1102,5
<b>elasticidade</b>	± 0,36	0,32	± 0,72	0,46	0,52	± 0,74	± 0,43	± 0,41	± 0,16	± 0,63
<b>(MPa)</b>										

<sup>1</sup>Dados obtidos por Melo(2018)

A partir da tabela 5 pode-se dizer que os valores dos compósitos obtidos por ambas extrusoras apresentaram valores próximos entre si para a tensão e deformação no escoamento, tensão e deformação de ruptura. No entanto esses valores dos compósitos foram menores em torno de 5% em relação ao PP puro.

Sob solicitação mecânica de tração, os resultados obtidos para a tensão de escoamento de todos os compósitos refletem a fraca adesão entre o reforço e a matriz polimérica, como sendo a principal razão para os compósitos não apresentarem melhores resultados, pois essa fraca adesão, cria regiões de interfaces fracas, segundo Yao et al. (2013), provocando descolamento e arranhamento quando está sob tensão. Os valores do Módulo de elasticidade dos compósitos também foram próximos para os compósitos entre si. Portanto, sob solicitação mecânica de tração, os resultados foram indiferentes, quanto ao tipo de extrusora utilizada, a modificação dos compósitos com PPMA e ao tamanho de partículas de CC.

## ENSAIO DE RESISTÊNCIA À FLEXÃO

A tabela 6 apresenta os resultados do comportamento mecânico sob flexão do PP puro e seus compósitos, em extrusoras mono rosca e dupla rosca:

Tabela 6. Propriedades obtidas no Ensaio de Flexão do PP e seus compósitos em extrusora mono rosca e extrusora dupla rosca.

Amostras	PP		PPCC		PPCC2%PPMA		PPCC6%PPMA		PPCC10%PPMA	
	Mono rosca/Dupla rosca <sup>1</sup>		Mono rosca/Dupla rosca <sup>1</sup>		Mono rosca/Dupla rosca <sup>1</sup>		Mono rosca/Dupla rosca <sup>1</sup>		Mono rosca/Dupla rosca <sup>1</sup>	
<b>Tensão de Escoamento (MPa)</b>	25,020	23,66±	26,214±	23,756±	26,395±	24,477	25,345	23,993±	22,957	23,959±
	± 0,789	0,455	0,571	0,467	0,985	± 0,854	± 0,323	0,189	± 0,446	0,493
<b>Deformação de escoamento (mm)</b>	10,186	11,439±	11,453	10,886±	10,696±	10,756	10,020	10,996±	10,066	11,180±
	± 0,677	0,345	± 0,387	0,421	0,466	± 0,732	± 0,021	0,211	± 0,023	0,112
<b>Resistencia a flexão (MPa)</b>	40,579	36,6330±	39,945	37,781±0	41,3208±	38,603	40,995	36,976±	39,855	36,470±
	± 0,223	0,221	± 0,242	,223	0,774	± 0,692	± 0,436	0,394	± 0,316	0,322
<b>Deformação (mm)</b>	29,080	28,644±	29,073	27,794±0	29,418±	27,410	29,881	27,419±	29,591	27,723±
	± 0,346	0,356	± 0,887	,786	0,322	± 0,411	± 0,455	0,47	± 0,567	0,521
<b>Módulo de elasticidade (MPa)</b>	1180,9	1152,9±	1330,8	1329,79±	1398,02±	1403,9	1334,8	1356,1±	1327,0	1328,5±
	± 0,561	0,45	± 0,557	0,55	0,821	± 0,563	± 0,632	0,510	± 0,438	0,543

<sup>1</sup>Dados obtidos por Melo(2018)

Observa-se que em geral os melhores comportamentos como tensão de escoamento, e sua respectiva deformação, assim como resistência a flexão e módulo de elasticidade, foram obtidos nos compósitos extrudados em extrusora mono rosca, fato que pode ser explicado pela granulometria diferente entre uma amostra e outra, demonstrando que grãos mais finos e distribuídos na matriz, proporcionam maiores resistências.

Ainda pode-se constatar que de um modo geral o compósito de PP/CC com 2% de PPAM extrudados em extrusora mono rosca foi o que apresentou melhores resultados sob solicitação mecânica de flexão. Fato esse explicado pela boa dispersão das partículas de CC na matriz, diminuindo a fragilidade do PP consequentemente aumentando o seu módulo de elasticidade em acordo com os resultados de WANG et al, 2002 e YAO et al, 2014.

## ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG)

Para investigar o comportamento de decomposição do PP puro e seus compósitos, que está diretamente associado aos processos de degradação dos polímeros, registram-se as curvas de perda de massa (ATG) e da derivada da perda de massa (DTG). Essa análise foi conduzida apenas para os compósitos obtidos usando a extrusora mono rosca.

As perdas de massa dos compósitos de PP/PPAM/CC encontram-se expostas nas curvas termogravimétricas em temperaturas que variam de 50°C até 900°C, como visualizado na Figura 11. O PP puro apresenta apenas um evento de degradação, enquanto os compósitos apresentam esse evento devido ao PP e outro devido as partículas da concha. A temperatura inicial onde se detecta a primeira perda de massa é chamada então de “T inicial”, a segunda é onde a temperatura indica que a variação de massa foi concluída, chamado de “T final”; já a temperatura na máxima taxa de degradação (T<sub>máxima</sub>) é determinada pelo pico da derivada da perda de massa. Tanto o PP quanto o compósito PPCC2%PPAM apresentam perda de massa inicial semelhantes entre si.

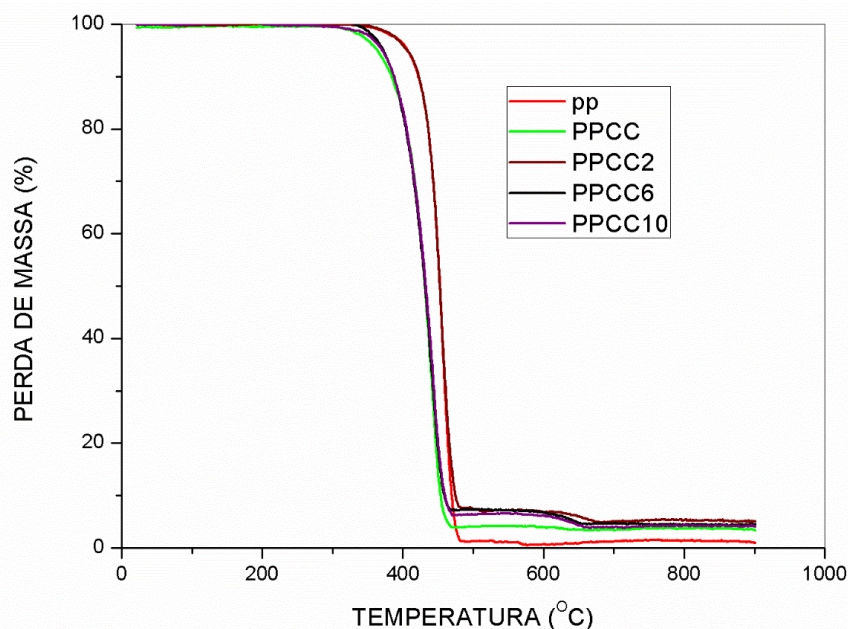


Figura 11. Análise Termogravimétrica (ATG) do PP e seus compósitos extrudados em extrusora mono rosca.

Na tabela 7 são apresentados os valores da análise termogravimétrica (TG) realizada nos compósitos de PP com a concha calcinada e adições de PPAM em percentagens diferentes.

Tabela 7. Parâmetros termogravimétricos obtidos para o PP puro e seus compósitos.

	<b>T inicial (°C)</b>	<b>T máxima (°C)</b>	<b>T final (°C)</b>	<b>T 20% (°C)</b>	<b>Teor de Cinzas à 600°C (%)</b>
<b>PP</b>	387,81° C	455,95° C	487,24° C	435,74° C	0,00
<b>PPCC</b>	277,92° C	444,78° C	474,63° C	407,28° C	4,45
<b>PPCC2%PPAM</b>	383,19° C	454,70° C	484,47° C	436,22° C	7,08
<b>PPCC6%PPAM</b>	346,11° C	441,68° C	478,70° C	404,30° C	6,84
<b>PPCC10%PPAM</b>	334,01° C	445,70° C	475,07° C	404,63° C	6,41

OBS: Temperatura (T)

A amostra de PP puro, usado como referência, apresentou um evento exotérmico na faixa de temperatura de 387,81°C até 487,24°C na curva de TG (Figura 11), demonstrando que apresenta processos de degradação em temperaturas mais elevadas que os demais. Logo o PPCC com 2% de PPAM apresentou perda de massa entre as faixas de 383,19°C até 484,47°C. Este compósito foi o que mostrou melhor comportamento, exibindo sensibilidade à degradação inferior as dos demais, apresentando sua temperatura máxima de degradação igual a 454,70° C. Esse resultado está em concordância com aqueles de Yao et al. (2013) que também observou a importância da modificação dos compósitos particulados de PP nas suas propriedades. Em geral todos compósitos de PP apresentaram evento exotérmico entre a faixa de 330°C até 485°C, o que pode ser observado na curva de TG (Figura 11). Além do evento de perda de massa do PP, também se observa o evento da concha calcinada que começa a perder massa acima de 600°C, corresponde a degradação do carbonato de cálcio em acordo com o observado por MELO(2018). Pode se observar que apenas o compósito PP/CC2%PPMA apresentou maiores valores de temperaturas na perda de massa a 20% e também na temperatura final do que o PP. Já os demais compósitos apresentaram temperaturas iniciais inferiores ao PP puro, possivelmente a maior concentração de PMMA tenha colaborado com esse efeito negativo.

Analizando o Teor de Cinzas da carga inorgânica (CC) introduzida na matriz polimérica de PP, através da análise da perda de massa da concha calcinada, observa-se de acordo com a Tabela 7, que na temperatura de 600°C, os compósitos apresentam teores de cinzas variados, com o menor valor para o compósito com a concha apenas calcinada.

Os resultados obtidos a partir da T<sub>máxima</sub> reforçam a conclusão de que a presença do agente de acoplamento agregou uma melhor adesão da CC apenas no compósito PPCC2%PPAM em concordância com os resultados das propriedades mecânicas. Além disso, o compósito com 2% de PPAM foi o que apresentou o maior teor de cinzas entre os demais

compósitos, ou seja, ocorreu uma perda menor de partículas de CC, considerando a sua concentração inicial no processamento desse compósito que foi de 8% em massa.

## **5. CONCLUSÃO**

Pode-se concluir que os compósitos de PP/PPAM/CC e o PP puro são passíveis de comparação quando moldados por extrusão em extrusoras mono rosca e dupla rosca, apesar de não demonstrarem diferenças de resultados significativas, havendo apenas uma pequena variação no comportamento mecânico dos compósitos entre si em termos da concentração de PPMA e do tipo de extrusora. Ao se utilizar um tamanho de partículas de concha calcinada menor nos compósitos utilizando a extrusora mono os resultados foram equiparáveis aos obtidos para os compósitos com tamanhos de partículas mais grosseiras misturados na dupla rosca. A mono rosca é um equipamento de custo menor quando comparada a extrusora dupla rosca, sendo importante para a mistura de compósitos particulados com a concha calcinada com granulometria mais fina.

Entre os compósitos avaliados, o compósito de PP/CC com 2% de PPAM foi o que apresentou melhores resultados tanto os mecânicos (tração, flexão e impacto) como também melhor comportamento térmico, considerando a mais elevada temperatura para ocorrer 20% da perda de massa; já o comportamento de fluxo desse compósito foi praticamente o mesmo do PP puro, Enfatizando assim, a eficácia do resíduo de concha calcinado, com partículas finas, em atuar como reforço para o PP, quando combinado com a ação de baixa concentração do PPAM como acoplador, para então colaborar com uma melhor dispersão das partículas da concha calcinada na matriz.

### **5.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS**

Visando contribuir com a diminuição de materiais que causam impacto ao meio ambiente, as principais motivações desse projeto foram para colaborar alternativas de reaproveitamento da concha de molusco por meio da produção de compósitos poliméricos.

Logo foi de grande importância se rastrear o desempenho desses compósitos de PP/PPAM/CC, através dos ensaios mecânicos e térmicos, pois essas são propriedades primordiais para o desenvolvimento de novos materiais poliméricos.

Conclui-se que os compósitos estudados com maiores teores de agente de acoplamento embora não tenham apresentado propriedades mecânicas e térmica melhores do

que o Polipropileno são considerados de interesse pois não causaram prejuízos ao desempenho desse polímero. A adição de 2% do agente de acoplamento foi mais efetiva na melhoria de propriedades do polímero. Pode-se sugerir que as conchas tem potencial como carga inorgânica em compósitos com o Polipropileno

Sugestões para trabalhos futuros, seriam avaliar a influência da velocidade de rotação da rosca em extrusoras, assim como desenvolver um estudo sobre a granulometria mais adequada para uma boa dispersão e adesão do reforço na matriz polimérica.



## 6. REFERÊNCIAS

- ARAUJO, M.C. Análise quantitativa global das espécies de importância comercial do estuário do Rio Paraíba do Norte, Paraíba, Brasil. Relatório Técnico Final, NEPREMAR/UFPB, João Pessoa, p. 134-137, 1980.
- ASTM-D-638, Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2008.
- ASTM D1238, Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.
- ASTM D256-10, Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2010.
- ASTM D790, Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017.
- ATLAS GEOGRÁFICO DA PARAÍBA, Governo do Estado da Paraíba, Secretaria de Educação – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa. GRAFSET. p. 99, 1985.
- AVILA, A.F., Paulo, C.M., Santos, D.B., Fari, C.A. Estudo do Comportamento Mecânico de um Composito Particulado de Matriz Polimérica, *Materials Characterization*, 50, 281–291, 2003.
- AWAD, W. H; Gilman, J. W; Nyden, M.; Harris, R.H.; Sutto, T. E.; Callahan, J.; Trulove, P. C.; De Long, H. C. e Fox, D. M. Thermal degradation studies of alkyl-imidazolium salts and their application in nanocomposites. *Thermochimica Acta*, Amsterdam, v. 409, n. 1, p. 3-11, 2004.
- BARTCZAK1A, Z., A. S. A., \*, R.E. Cohena, M. Weinbergb. "Toughness mechanism in semi-crystalline polymer blends: II. Highdensity polyethylene toughened with calcium carbonate filler particles." *Elsevier/Polymer: Polymer V. 40*, p. 2347–2365, 1998.
- BARROS Junior,L.P.; Amaral,C.R.;Rodríguez,R.S.J. Propriedades Mecânicas e Aspectos da microestrutura de Sistemas Epoxídicos DGEBA. II Congresso Fluminense de Iniciação Científica e Tecnológica, 2005.
- BEZERRA, U.T.A.; Almeida, F.L.P; Silva, L.B; Barbosa, N.P; Passos, T.A;Cavalcante, D.G.L; *Production of Filler Aggregate from Waste of Bivalves Molluscs Shells*. *Jornal of Civil Engineering and Architecture*, Issn 1934-7359, V. 5: p. 363-367, 2011
- BIGG, D. M. Mechanical properties of particulate filled polymers. *Polymer Composites*, Brookfield, V. 8, n. 2, p. 115-122, 2004.
- BLEDZKI, A.K., J. Gassan, Composites reinforced with cellulose based fibres, *Prog. Polym. Sci.* V. 24, p. 221–274, 1999.
- BRASKEN, Glossário de termos aplicados a polímeros. Boletim técnico.Jul/2018.
- CÁCERES, A. C., CARNEVAROLO, S. V. Degradação do polipropileno durante extrusão e a geração de compostos orgânicos voláteis. São Carlos, Polímeros: Ciência e Tecnologia, V. 19, n.1, p. 79-84, 2009.

CANEVAROLO JR., Sebastião V. Ciência dos Polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2.ed. São Paulo: Artliber Editora, 2002.

CALLISTER JUNIOR, W. D. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução .7ª Ed. Nova York: Ed. LTC, 2002.

CERON,L.P;Einloft,S.M.O;Ligabue,R.A;Lopes,N.F. Comportamento Mecânico à Tração da Resina Epóxi DGEBA/Poliaminoamida e Amina para Diferentes Formulações da Razão Estequiométrica. PUCRS, 2003.

DOMINGUES, N., M. Camesasca, M. Kaufman, I. Manas-Zloczower, A. Gaspar-Cunha and J. A. Covas, Introdution Polymer Process, ANTEC 2006, Confer. Proceed, USA, p. 942, 2006.

FERNANDES, B. L., DOMINGUES, A.J., Caracterização de Polipropileno Reciclado para indústria automotiva. Curitiba, Polímeros: Ciência e Tecnologia, V. 17, n. 2, p. 85 -87, 2007.

GARCIA, Amauri; Jaime A. Spin Jr.; Carlos Alexandre dos Santos – Ensaaios dos materiais – LTC –2ª Ed. Livros técnicos e científicos , 2011.

GUILLET, A. Treatment of fillers with organofunctional silanes, technology and applications. Macromolecular Symposia, Weinheim,V. 194, n. 1, p. 63-74, 2003.

HARPER, Charles A; PETRIE, Edward M. Plastics materials and process: A concise encyclopedia. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2003.

HARADA, J. Moldes para a injeção de termoplásticos: Projetos e princípios básicos. São Paulo-SP. Editora Artliber, p. 308, 2004.

KAMAT, S., X. Su, R. Ballarini, A. H. Heuer, Structural basis for the fracture toughness of the shell of the conch Strombus gigas, Nature, V.405, 1036, 2000.

LEE, J.D; Química inorgânica não tão concisa, 5a Ed., Edgard Blucher, S. Paulo, 1999.

LENG, Yang – Materials Characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods – Editora John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd, 2008.

LEONG, Y.W., M.B. Abu Bakar, Z.A. Mohd Ishak, A. Ariffin, Characterization of talc/calcium carbonate filled polypropylene hybrid composites weathered in a natural environment, Polym. Degrad. Stabil. V. 83, p. 411–422, 2004.

LIANG, Yan; Zhao, Jie; Wang, Lai; Li, Feng-Min. The relationship between mechanical properties and crossed-lamellar structure of mollusk shells. Materials Science & Engineering A, V. 483, p. 309-312, 2008.

LINDT, J.T. and A.K. GHOSH, Fluid mechanics of the formation of polymer blends. Part I: Formation of lamellar structures, Polym. Eng. Sci., V. 32, p. 1802, 1992.

LIN, Z.D., Z.X. Guan, C. Chen, B.F. Xu, Preparation, structures and properties of shell/polypropylene biocomposites, Thermochim. V. 551, p. 149–154, 2013.

MANRICH, Silvio. Processamento de Termoplásticos: rosca única, extrusão e matrizes, injeção e moldes - São Paulo: Artliber Editora, 2005.

MANO, E. B.; MENDES, L.C. Introdução a Polímeros, 2. ed. – São Paulo: Editora Edgard Bluncher, p. 191, 2004. MAYER, C., Wang, X., Neitze, Macro- and micro-impregnation phenomena in continuous manufacturing of fabric reinforced thermoplastic composites, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, V. 29, p. 783–793, 1998.

MELO, P. M. A., Estudo da adesão do polipropileno com conchas de moluscos: efeito dos agentes dispersão e acoplamento. Tese apresentada ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, 2018.

MELO, P. M. A., Compósitos particulados de polietileno de alta densidade e concha de molusco: efeito do teor e da granulometria. Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, 2013.

MICHAELI, W., Cramer, A., and Florez, L., Polymeric Foams: Technology and Developments in Regulation, Process, and Products, CRC Press, Cap.4, 2009.

MILOSLAVSKAYA, N.M., Changes in the Weight of *Macoma baltica* under Different Habitat Conditions, Dokl. Akad. Nauk SSSR, V. 89, n. 6, p. 1103–1105, 1953.

NAUMOV A.D., Fedyaikov V.V., Lukanin V.V. Peculiarities of benthos distribution in shallow-water inlets with a ridges in the their mouths. Berger V.Ya. (ed.)/ White Sea. Biological resources and problems of their rational exploitations. Part 1. St. Petersburg, p. 245-249, 1995.

NIELSEN, L.; Landel, R.F. Mechanical properties of polymers and composites. New York: 2 ed. M. Dekker, 1994.

PAUL, S. A.; Boudenne, A.; Ibos, L.; Candau, Y.; Joseph, K.; Thomas, Effect of fiber loading and chemical treatments on thermophysical properties of banana fiber/polypropylene commingled composite materials. S. Composites: Part A, V. 39, p. 1582-1588, 2008.

PENG, H., LING, J., LIU, J., et al., "Controlled enzymatic degradation of poly (3-caprolactone)-based copolymers in the presence of porcine pancreatic lipase", Polymer Degradation and Stability, V. 95, n. 4, p. 643-650, 2010.

PLAN, T. T.M.; DENICOLA Jr, A. J.; SCAHDLER, L. S. Effect of addition of polyoxypropylenediamine of morphology and mechanical properties of maleated polypropylene/maleated rubber blends. Journal of Applied Polymer Science, V.68, p. 1451-1472, 1998.

PLUTA, M.; BARTCZAK, Z.; PAWLAK, A. et al. Phase structure and viscoelastic properties of compatibilized blends of PET and HDPE recyclates. Journal of Applied Polymer Science, V. 826, p. 1423-1436, 2001.

RAY SS, Okamoto M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. Prog Polym Sci, V. 28, p. 539–641, 2003.

ROSATO, D. V., Extruding Plastics: A Pratical Processing Handbook, Chapman & Hall, 1998.

SHAW, A., Sriramula, S., Gosling, P.D., and Chryssanthopoulo, M.K. A critical reliability evaluation of fibre reinforced composite materials based on probabilistic micro and macro-mechanical analysis, Composites Part B, V.41, 446–453, 2010.

SOUZA, Sérgio Augusto de., Ensaios Mecânicos de Materiais Metálicos — 5ª Edição – 1982

SUZUKI, Michi; NAGASAWA, Hiromichi; Mollusk shell structures and their formation mechanism; Canadian Journal of Zoology, V. 91, p. 349-366, 2013.

SUETSUGU, Y., “The Effect of Mixing on Some Properties of Compounds and Composites,” in Mixing and Compounding of Polymers, I. Manas-Zloczower and Z. Tadmor, Eds., Hanser Publishers, Munich, 1994.

SUDENE - <http://www.sudene.gov.br/acervo> - 1969

TADMOR, Z., J Appl Polym Sci., Principles of Polymer Processing, V. 18, p. 1753, 2004.

VAIMAKIS, Tiverios C., Thermogravimetry (TG) or Thermogravimetric Analysis (TGA) - Chemistry Department, University of Ioannina, Greece, 1998.

ZHU, J.H., J.M. Song, S.H. Yu, W.Q. Zhang, J.X. Shi, Mineralization for micropatterned growth of carbonate nanofibers, Cryst. Eng. Comm. V.11, p. 539–541, 2009.

ZHU ZK, Yang Y, Yin J, Qi ZN. Preparation and properties of organo soluble polyimide/silica hybrid materials by sol–gel process. J Appl Polym Sci V.40, p. 4407–4414, 1998.

WANG, G., X.Y. Chen, R. Huang, L.J. Zhang, Nano-CaCO<sub>3</sub>/polypropylene composites made with ultra-high-speed mixer, J. Mater. Sci. Lett. V.21, p. 985–986, 2002.

WALLHEINKE, K.; HECKMANN, W.; POTSSCHKE, P. et al. Localizing compatibilizers in immiscible blends by SEM. Polymer Testing, V. 17, 247-255, 1998.

WILCZYNSKI, K., Z. Szymaniak, and A. Nastaj, “Development of Morphology in Single-Screw Extrusion of Polyblends,” in The Annual Meeting of the Polymer Processing Society, PPS-18, 2003.

YAO, Z.T., Chen, T., Li, H.Y., Xia, M.S., Ye, Y. Zheng, J. Hazard. Mater., Mechanical and thermal properties of polypropylene (PP) composites filled with modified shell waste, V.262, p. 212-217, 2013

YAO, Z., Xia, M., Ge, L., Chen, T., Li, H., Ye, Y. and Zheng, H., Mechanical and thermal properties of polypropylene (PP) composites filled with CaCO<sub>3</sub> and shell waste derived bio-fillers, Fiber Polym. 151278.

Esquema do processo de injeção- (<http://www.engeplas.com.br/solucoes/moldagem.asp> em 28/07/18)